

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

E 03 / 08736

REC'D 12 SEP 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 27 434.0

**Anmeldetag:** 18. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl, Westf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere Olefinen in Gegenwart cyclischer Kohlensäureester

**Priorität:** 31.08.2002 DE 102 40 253.1

**IPC:** C 07 C, C 07 D

Best Available Copy

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Statt

Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere Olefinen in Gegenwart cyclischer Kohlensäureester

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch von  
5 Metallen der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente katalysierte Hydroformylierung in Gegenwart von cyclischen Kohlensäureestern.

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart  
eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden sind als Hydroformylierung  
(Oxierung) bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der  
10 Übergangsmetalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Verbindungen des Rhodiums und des Kobalts. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit Kobaltverbindungen in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und ist damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium  
15 katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Komplexe eingesetzt, die aus Rhodium und bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Häufig werden als Liganden beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite eingesetzt. Eine Übersicht über Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic  
20 Compounds", Vol. 1&2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

Hydroformylierungen werden häufig in Gegenwart von Lösemitteln durchgeführt, um nach  
einer Abtrennung des Reaktionsprodukts den Katalysator einfach rückführen zu können. In  
vielen kontinuierlichen Hydroformylierungsverfahren, bei denen Rhodiumkatalysatoren  
25 eingesetzt werden, kommen als Lösemittel die Hochsiedergemische, die als Nebenprodukt bei der Hydroformylierung entstehen, zum Einsatz. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise in DE 2 062 703, DE 2 715 685, DE 2 802 922 oder EP 017183 beschrieben.

Zusätzlich zu den Hochsiedern können inerte organische Flüssigkeiten (DE 3 126 265), sowie  
30 Reaktionsprodukte (Aldehyde, Alkohole), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether und Wasser (DE 4 419 898) als Lösemittel eingesetzt werden. In GB 1 197 902

werden zu diesem Zweck gesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Alkohole und n-Paraffine verwendet.

Die Durchführung der Hydroformylierung unter Zusatz eines oder mehrerer polarer organischer Stoffe werden z. B. in WO 01/68248, WO 01/68249, WO 01/68252 offengelegt. Dabei werden unter polaren Stoffen Substanzen aus folgenden Verbindungsklassen verstanden: Nitrile, cyclische Acetale, Alkohole, Pyrrolidone, Lactone, Formamide, Sulfoxide und Wasser.

Es ist auch bekannt, Kohlensäureester in Kobalt-katalysierten Hydroformylierungsreaktionen als polaren Zuschlagsstoff zu verwenden (US 3 992 453). Hier wird der Kohlensäureester nicht als Lösungsmittel, sondern als Promotor in Gegenwart von Organophosphinkomplexen eingesetzt. Die Kohlensäureester werden im molaren Verhältnis von 1 : 2 zur Kobaltverbindung verwendet. Entsprechend der angestrebten katalytischen Wirkung wird das Olefin in einem mehr als 100fachen Überschuss zum Katalysatormetall und dem Kohlensäureester eingesetzt.

Die gleichzeitige Verwendung eines polaren und eines unpolaren Lösemittels ist ebenfalls bereits beschrieben (WO 99/38832, WO 01/68247, WO 01/68248, WO 01/68249, WO 01/68250, WO 01/68251, WO 01/68242). Als unpolare Lösemittel werden folgende Stoffgruppen genannt: Aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Amine, Carbonsäureester, Ketone, Silane, Silicone und Kohlendioxid.

Als Grund für den Einsatz von polaren oder unpolaren Lösemittel in Hydroformylierungsreaktionen ist die erhöhte Katalysatorstabilität in der Reaktion und eine erleichterte Aufarbeitung des Hydroformylierungsproduktes zu nennen. Bei der Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsprodukt z. B. durch Destillation ist häufig eine Desaktivierung des Katalysators zu beobachten. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die destillative Aufarbeitung durch ein schonenderes Verfahren zu ersetzen, wie z. B. durch die Extraktion.

So wird z. B. in der US 6 187 962 und EP 09 992 691 eine Palladiumkatalysierte Hydroformylierung in Gegenwart von Sulfonen oder Polynitrilen mit anschließender Abtrennung der Produktphase und Rückführung der katalysatorhaltigen Phase beschrieben. In

US 5 648 554 wird eine selektive Extraktion von Hochsiedern und eine selektive Extraktion des Katalysatorkomplexes mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Ketonen, Alkohole, Nitrilen, Amiden, Diolen und Carbonsäuren ausgeführt. US 5 138 101 beschreibt die Extraktion des Reaktionsprodukts mit Alkohol-Wasser-Mischungen.

5

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine große Anzahl von polaren und/oder unpolaren Lösemitteln in Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt worden sind.

10

Nun ist dem Fachmann bekannt, dass die Mehrzahl der aufgeführten Lösungsmittel unter den Bedingungen der Hydroformylierung keineswegs inert ist. Beispielsweise können Aldehyde mit üblichen Phosphit-Liganden reagieren. Der Zusatz von Wasser und/oder Carbonsäure kann bei Phosphit-, Phosphonit- und Phosphinit-Liganden zu einer hydrolytischen Zersetzung führen. Amide können Liganden aufgrund ihrer Komplexbildungseigenschaften vom Metallzentrum verdrängen. Alkadiene sind als Katalysatorgifte bekannt (P.W.N.M. van Leeuwen in P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, „Rhodium Catalyzed Hydroformylation“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2000).

15

Darüber hinaus können einige der genannten Lösungsmittel durch Reaktion mit den Aldehyden die Ausbeute verringern. So führen z. B. Alkohole und Diole zur Acetalbildung, der Zusatz von Carbonsäure kann die schwer kontrollierbare Aldolisierung katalysieren.

20

Zu dem sind die bekannten Hydroformylierungsverfahren bezüglich der Selektivität zu linearen Aldehyden verbesserungsfähig, d.h. der Einsatz eines zusätzlichen Lösemittels sollte neben einer verbesserten Aufarbeitung im Idealfall auch eine Verbesserung der Selektivität bewirken.

25

In JP 10-226662 wird ein Verfahren zur Hydroformylierung von olefinischen Verbindungen beschrieben, bei dem ein Rhodium-Katalysator mit einem Natriumsalz sulfonierter Triphenylphosphine als Cokatalysator, also ein modifizierter Katalysator eingesetzt wird. Die Reaktion wird in Gegenwart einer polaren Lösemittels sowie einer Carbonsäure durchgeführt. Als polares Lösemittel kann z. B. Dimethylsulfoxid, Sulfolan, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid, Acetonitril, Butandiol, poly-Alkylenglykole, aber auch Ethylencarbonat eingesetzt werden. Das polare Lösemittel kann gemeinsam mit der Säure und dem Katalysator

30

in die Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt werden. Bei diesem Verfahren wird erstmalig ein Alkylencarbonat als Lösemittel eingesetzt. Zusätzlich zu diesem Alkylencarbonat muss allerdings auch noch eine Carbonsäure eingesetzt werden. Obwohl diese rückgeführt werden kann, kann es durch diese zusätzlich vorhandene Verbindung zu Verunreinigungen des gewünschten Zielproduktes kommen. Zum einen kann die Verunreinigung durch die Säure selbst erfolgen, zum anderen können katalysiert durch die Säure Nebenprodukte entstehen, z. B. durch Aldolisierung, die zu unerwünschten Verunreinigungen führen. Die Anwendbarkeit des genannten Verfahrens ist zudem auf die Hydroformylierung der vergleichsweise reaktiven terminalen Olefine beschränkt. Bei weniger reaktiven Olefinen, innenständigen und insbesondere bei innenständig hochverzweigten Olefinen ist die Aktivität des Katalysators für eine industrielle Anwendung bei weitem nicht ausreichend.

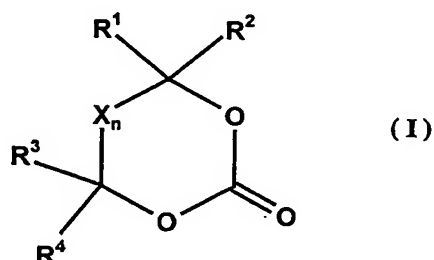
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Kombination aus Lösemittel oder Lösemittelgemisch und Liganden für den Einsatz in einer Hydroformylierungsreaktion bereitzustellen, welche die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass in Bezug auf Verfahren, bei denen herkömmliche Lösemittel eingesetzt werden, die Ausbeute der Hydroformylierung von Olefinen zu den bevorzugten terminalen Aldehyden erhöht sowie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisch erleichtert werden kann und die Katalysatorstabilität erhöht werden kann, wenn die katalysierte Hydroformylierung in Gegenwart von cyclischen Kohlensäureestern als Lösemittel durchgeführt wird und dass auf die Zugabe von Carbonsäure verzichtet werden kann, wenn Liganden eingesetzt werden, die keine Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppen aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll. Dem Fachmann ergeben sich weitere Varianten, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt, sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere Olefinen unter Katalyse mindestens eines Metalls der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente,

wobei die Hydroformylierung in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf das Olefin, mindestens eines cyclischen Kohlensäureesters der Formel I



mit

$R^1, R^2, R^3, R^4$ : jeweils gleich oder verschieden: H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aromatische, aliphatisch-alicyclische, aliphatisch-aromatische, alicyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 27 C-Atomen

$n$ : 0 – 5

$X$ : zweiwertiger substituiertes oder unsubstituierter, aliphatischer, alicyclischer, aromatischer, aliphatisch-alicyclischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 27 C-Atomen

und zumindest eines Liganden, der keine Sulfonsäuregruppe oder Sulfonatgruppe aufweist, durchgeführt wird.

Durch den Einsatz von Liganden, die keine Sulfonsäuregruppe oder Sulfonatgruppe aufweisen und die insbesondere keine sulfonierten Phosphine sind, kann auf den Einsatz von Carbonsäuren im Reaktionsgemisch der Hydroformylierung vollständig verzichtet werden. Bevorzugte Liganden sind Liganden, die Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimon als Donoratome enthalten, besonders bevorzugt sind Phosphor-haltige Liganden. Die Liganden können ein oder mehrzählig sein, bei chiralen Liganden kann sowohl das Racemat als auch ein Enantiomer oder Diastereomer eingesetzt werden. Als Phosphorliganden sind insbesondere Phosphine, Phosphinoxide, Phosphite, Phosphonite und Phosphinite zu nennen. Durch den Verzicht auf die Zugabe von Carbonsäure können in dem erfindungsgemäßen Verfahren nun auch Liganden in Kombination mit Carbonaten als Lösemittel eingesetzt werden, die in

Gegenwart von Säure hydrolysiert werden und deshalb eine geringe Langzeitstabilität in Gegenwart von Säuren aufweisen.

Die Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  und X können gleich oder verschieden und durch O, N, NH-, N-alkyl oder N-dialkylreste substituiert sein. Weiterhin können diese Reste funktionelle Gruppen wie beispielsweise Halogene (Fluor, Chlor, Brom, Iod), -OH, -OR, -C(O)alkyl, -CN oder -C(O)O-alkyl tragen. Darüber hinaus können in diesen Resten C, CH- oder  $CH_2$ -Reste durch O, N, NH-, N-alkyl oder N-dialkylreste ersetzt sein, wenn sie mindestens drei C-Atome vom O-Atom der Estergruppe entfernt sind. Die Alkylgruppen können wiederum 1 bis 27 Kohlenstoffatome beinhalten.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als cyclischer Kohlensäureester Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat oder deren Gemische, wie beispielsweise ein Gemisch (50 : 50 Vol.-%) aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat eingesetzt.

Es ist erforderlich, dass die cyclischen Kohlensäureester bezogen auf das eingesetzte Olefin bzw. die eingesetzte olefinisch ungesättigte Verbindung mit mindestens 0,1 Mol-%, bevorzugt in den folgenden Bereichen eingesetzt werden:

0.1 -  $10^6$  Mol-%

0.1 -  $10^5$  Mol-%

0.1 -  $10^4$  Mol-%

0.1 -  $10^3$  Mol-%

0.1 - 100 Mol-%

0.1 - 10 Mol-%

0.1 - 1 Mol-%.

Es ist möglich, neben den cyclischen Kohlensäureestern weitere Lösemittel einzusetzen. In besonderen Verfahrensvarianten wird daher die erfindungsgemäße Hydroformylierungsreaktion in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf das Olefin bzw. die olefinisch ungesättigte Verbindung, mindestens eines mit dem cyclischen Kohlensäureester I nicht mischbaren Lösemittels durchgeführt.

Kohlensäureester der Formel I besitzen eine Dielektrizitätskonstante von über 30.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten unpolaren, mit den cyclischen Kohlensäureestern nicht mischbaren Lösemittel weisen  $D_K$ -Werte von kleiner 20, bevorzugt von 1,1 bis 10, besonders bevorzugt 1,1 bis 5 auf.

5

Als unpolare Lösemittel können substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 50 Kohlenstoffatomen wie z. B. die hochsiedenden Nebenprodukte der Hydroformylierungsreaktion, Texanol oder die Isomerengemische, die bei der Tetra- oder Pentamerisierung von Propen oder Buten mit nachfolgender Hydrierung erhalten werden, d. h. Tetrabutan, Pentabutan, Tetrapropan und/oder Pentapropan. Es ist ebenfalls möglich, Olefine oder olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 3 – 24 Kohlenstoffatomen, hier insbesondere das zur Hydroformylierung als Edukt eingesetzte Olefin bzw. die eingesetzte olefinisch ungesättigte Verbindung, als unpolares Lösemittel zu verwenden.

- 15 Zur Vermeidung von Nebenprodukten sollten die unpolaren Lösemittel unter den Reaktionsbedingungen der Hydroformylierungsreaktion weitgehend inert sein.

Dabei kann das Reaktionsgemisch im Hydroformylierungsreaktor über den gesamten Umsatzbereich hinweg ein- oder zweiphasig sein. Es ist jedoch auch möglich, dass das Einsatzgemisch bei niedrigem Umsatz zunächst zweiphasig ist und im Verlauf der Reaktion bei höheren Umsätzen einphasig wird.

20

Es ist möglich, das ein einphasiges Eduktgemisch während des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einem zweiphasigen Produktgemisch führt.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit verschiedenen katalytisch aktiven Metallen und optional verschiedenen Liganden durchgeführt werden.

Als katalytisch aktives Metall kommen die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente in Frage, wie beispielsweise Rhodium, Kobalt, Platin oder Ruthenium.

30



Das erfindungsgemäße Verfahren wird wie bereits erwähnt in Anwesenheit von Liganden wie Phosphoniten, Phosphiten, Phosphinoxiden, Phosphinen, und/oder Phosphiniten sowie Phosphininen oder Phosphinanen durchgeführt.

- 5 Die Wahl der zugesetzten Liganden des Metalls ist im erfindungsgemäßen Verfahren nur dahingehend beschränkt, dass keine Sulfonsäuregruppen oder Sulfonatgruppen aufweisenden Liganden, insbesondere keine sulfonierten Arylphosphine eingesetzt werden. Die Wahl der zugesetzten Liganden hängt insbesondere vom eingesetzten Olefin oder Olefingemisch bzw. von den eingesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen und von den erwünschten
- 10 Produkten ab. Bevorzugte Liganden sind Liganden, die Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimon als Donoratome enthalten, besonders bevorzugt sind phosphorhaltige Liganden. Die Liganden können ein oder mehrzählig sein, bei chiralen Liganden kann sowohl das Racemat als auch ein Enantiomer oder Diastereomer eingesetzt werden. Als Phosphorliganden sind insbesondere Phosphine, Phosphinoxide, Phosphite, Phosphonite und Phosphinite zu nennen.
- 15 Beispiele für Phosphine sind Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-fluorphenyl)phosphin, Tris(p-chlorphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Ethyldiphenylphosphin, Propyldiphenylphosphin, t-Butyldiphenylphosphin, n-Butyldiphenylphosphin, n-Hexyldiphenylphosphin, c-Hexyldiphenylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin,
- 20 Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-naphthyl)phosphin, Tri-2-furylphosphin, Tribenzylphosphin, Benzylidiphenylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-i-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin, Bis(2-methoxyphenyl)phenylphosphin, Neomenthyldiphenylphosphin, 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, Bis(dicyclohexylphosphino)methan, 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan, 1,2-Bis(2,5-
- 25 diethylphospholano)benzol [Et-DUPHOS], 1,2-Bis(2,5-diethylphospholano)ethan [Et-BPE], 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)methan, 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)benzol [Me-DUPHOS], 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)ethan [Me-BPE], 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol, 2,3-Bis(diphenylphosphino)bicyclo[2.2.1]hept-5-en [NORPHOS], 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl [BINAP], 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-bipenyl [BISBI], 2,3-Bis(diphenylphosphino)butan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)-
- 30 butan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, Bis(diphenylphosphino)methan, 1,2-Bis(diphenylphos-

phino)propan, 2,2'-Bis(di-p-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl, O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan [DIOP], 2-(Diphenylphosphino)-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl, 1-(2-Diphenylphosphino-1-naphthyl)isochinolin, 1,1,1-Tris(diphenylphosphino)ethan, und/oder Tris(hydroxypropyl)phosphin.

5

Beispiele für Phosphinine sind u. a. 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphinin, 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylphosphinin sowie weitere in WO 00/55164 beschriebene Liganden. Beispiele für Phosphinane sind u. a. 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1-octyl-4-phenylphosphinan, 1-Octyl-2,4,6-triphenylphosphinan sowie weitere in WO 02/00669 beschriebene Liganden.

10

Beispiele für Phosphite sind Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit.

15 Außerdem sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter anderem in EP 155 508, US 4 668 651, US 4 748 261, US 4 769 498, US 4 774 361, US 4 835 299, US 4 885 401, US 5 059 710, US 5 113 022, US 5 179 055, US 5 260 491, US 5 264 616, US 5 288 918, US 5 360 938, EP 472 071, EP 518 241 und WO 97/20795 beschriebenen werden. Bevorzugt eingesetzt werden mit jeweils 1 oder 2 Isopropyl- und/oder tert.-Butylgruppen an den Phenylringen, 20 vorzugsweise in ortho-Position zur Phosphitestergruppierung, substituierte Triphenylphosphite. Besonders bevorzugt werden Bisphosphit-Liganden, die u. a. in EP 1 099 677, EP 1 099 678, WO 02/00670, JP 10279587, EP 472017, WO 01/21627, WO 97/40001, WO 97/40002, US 4769498, EP 213639 und EP 214622 beschrieben sind, eingesetzt.

25 Beispiele für Phosphonite sind Methyl-diethoxyphosphin, Phenyl-diethoxyphosphin, Phenyl-diphenoxyphosphin, 6-Phenoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind und Liganden die in WO 98/43935, JP 09-268152 und DE 198 10 794 und in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 54 721 und DE 199 54 510 beschrieben werden.

30

Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US 5 710 344, WO 95 06627, US 5 360 938, JP 07082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen

Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin, Diphenyl(ethoxy)phosphin usw.

Der aktive Katalysatorkomplex für die Hydroformylierungsreaktion wird dabei aus einem Salz oder einer Verbindung des Metalls (Katalysatorvorläufer), dem Liganden und Synthesegas gebildet, zweckmäßig geschieht dies in situ während der Hydroformylierung. Übliche Katalysatorvorläufer sind beispielsweise Octanoate, Nonanoate oder Acetylacetonate. Das molare Verhältnis zwischen Metall und Ligand liegt bei 1/1 bis 1/1000, bevorzugt zwischen 1/1 und 1/50. Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich zwischen 5 ppm und 300 ppm.

Die Edukte für eine Hydroformylierung gemäß dem Verfahren der Erfindung sind Verbindungen, die ethylenisch (olefinisch) ungesättigte C-C-Doppelbindungen enthalten, Olefine oder Gemische von Olefinen, insbesondere Monoolefine mit 3 bis 24, bevorzugt 4 bis 16, besonders bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen, wie z. B. 1- oder 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1, 1-, 2- oder 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C<sub>6</sub>-Olefinmisch (Dipropen), Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C<sub>8</sub>-Olefinmisch (Dibuten), Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C<sub>9</sub>-Olefinmisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C<sub>12</sub>-Olefinmisch (Tetrapropen oder Tribututen), Tetradecene, Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C<sub>16</sub>-Olefinmisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefinmische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher Kettenlänge. Ebenfalls können Olefine oder Olefinmische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten wurden oder Olefine, die über Methathesereaktionen zugänglich sind; eingesetzt werden. Bevorzugte Edukte sind C<sub>4</sub>-, C<sub>8</sub>-, C<sub>9</sub>-, C<sub>12</sub>- oder C<sub>16</sub>-Olefinmische.

Das Volumenverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff im Synthesegas liegt im Allgemeinen zwischen 2:1 und 1:2, insbesondere im Volumenverhältnis 1:1. Das Synthesegas wird vorteilhaft im Überschuss, zum Beispiel bis zum Dreifachen der stöchiometrischen Menge, verwendet.

5

Die Hydroformylierungen werden in der Regel bei Drücken von 1 bis 350 bar durchgeführt, vorzugsweise bei Drücken von 15 bis 270 bar. Der angewendete Druck hängt von der Struktur der Einsatzolefine, dem eingesetzten Katalysator und dem gewünschten Effekt ab. So können beispielsweise  $\alpha$ -Olefine unter Rhodium-Katalyse bei Drücken unter 64 bar mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden. Bei Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, insbesondere bei verzweigten Olefinen, sind dagegen höhere Drücke zweckmäßig.

Die Reaktionstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen zwischen 20 und 250 °C, bevorzugt zwischen 60 °C und 180 °C, vorzugsweise zwischen 90 °C und 150 °C.

15

Nach der Hydroformylierung kann der größte Teil des Synthesegases durch Druckentspannung entfernt werden.

Nach der Hydroformylierungsreaktion wird mit Hilfe thermischer Trennverfahren die Trennung von Produkt und Katalysatorlösung bevorzugt durch eine Phasenseparation vorgenommen.

20

Der Reaktorausstrag bestehend aus ggf. nicht umgesetzten Olefinen bzw. olefinisch ungesättigten Verbindungen, Reaktionsprodukten, Reaktionsnebenprodukten, mindestens einem cyclischen Kohlensäureester, ggf. einem unpolarem Lösemittel, dem Katalysator und ggf. freiem Ligand wird dazu in einen Phasentrennapparat geführt, z. B. einen Verweilzeitbehälter (Settler), dem zur Abkühlung des Reaktorausstrags optional ein Wärmetauscher vorgeschaltet sein kann. Die Phasentrennung wird in der vorliegenden Erfindung bei Temperaturen von 0 °C bis 130 °C, bevorzugt jedoch zwischen 10 °C und 60 °C vorgenommen. Die Phasentrennung wird bei Drücken von 1 bar bis 270 bar ausgeführt, bevorzugt jedoch bei demselben Druck, der im Hydroformylierungsschritt gewählt wird.

25

30

Je nach den verwendeten Einsatzstoffen fällt in dem Phasentrennbehälter beispielsweise eine im wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen bzw. olefinisch ungesättigten Verbindungen, Katalysatorkomplex und optional freiem Ligand und unpolarem Lösemittel bestehende leichtere Phase an, die in dem Reaktor erneut zugeführt wird, sowie eine schwerere Phase an, die vorwiegend aus mindestens einem cyclischen Kohlensäureester, Reaktionsprodukten und Reaktionsnebenprodukten besteht und weiter aufgearbeitet wird. Dies erfolgt erfindungsgemäß durch eine Trennung in Aldehyde (Alkohole), nicht umgesetzte Olefine bzw. olefinisch ungesättigten Verbindungen, restliche Lösemittel und Nebenprodukte und kann beispielsweise durch Destillation geschehen. Abgetrenntes Lösemittel wird in den Hydroformylierungsreaktor rückgeführt.

Die Zusammensetzung dieser Phasen wird durch Art des eingesetzten Liganden, Restolefin bzw. Aldehydgehalt sowie Art und Menge der eingesetzten Lösemittel bestimmt. Es kann daher auch leicht eine andere Zusammensetzung der Phasen beobachtet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in mehreren Varianten durchgeführt werden.

#### Variante A

In dieser Verfahrensvariante wird der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte enthaltende Fraktion getrennt.

Diese Verfahrensvariante bietet sich bei Verwendung eines polaren Katalysators und einem optionalen weiteren unpolaren Lösungsmittel an. Das unpolare Lösungsmittel kann auch identisch mit dem Einsatzolefin bzw. der/den eingesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen sein, so dass entweder die Hydroformylierungsreaktion nicht bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt wird (z. B. nur bis zu 90 %, bevorzugt 80 %) oder durch Zugabe des Olefins bzw. der olefinisch ungesättigten Verbindung während oder nach der Hydroformylierungsreaktion.

Variante A des Verfahrens ist durch Fig. 1 näher erläutert: Synthesegas (1), Olefine bzw. olefinisch ungesättigte Verbindungen (2) und Katalysatorlösung (3), die zweckmäßig die

cyclischen Kohlensäureester enthält, werden im Hydroformylierungsreaktor (4) umgesetzt. Der Reaktorausstrag (5) kann optional in einem Entspannungsbehälter (6) vom überschüssigen Synthesegas (7) befreit werden. Der so erhaltene Stoffstrom (8) wird bevorzugt in einem Setzler (9) in eine schwere Phase (10), die den größten Teil des cyclischen Kohlensäureesters und des Katalysators enthält und eine leichte Phase (11), die die Hydroformylierungsprodukte, nicht umgesetztes Olefin bzw. olefinisch ungesättigte Verbindung und ggf. das unpolare Solvens enthalten, getrennt. Je nach eingesetztem Katalysatorsystem kann es zweckmäßig sein, Katalysatorreste in einer entsprechenden Trennstufe (12) aus dem weiteren Prozess zu entfernen. Stoffstrom (11) oder (13) werden nun der Trennstufe (14) zugeführt. Hier werden die Reaktionsprodukte (Alkohol und Aldehyd) (15) abgetrennt und einer weiteren Aufarbeitung bzw. Hydrierung zugeführt. Die ebenfalls abgetrennte Fraktion (16) enthält z. B. Reste des cyclischen Kohlensäureesters, hochsiedende Nebenprodukte, Reaktionsprodukte oder ggf. das weitere zugesetzte unpolare Lösungsmittel. Fraktion (16) kann in den Hydroformylierungsreaktor (4) zurückgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird zuvor eine Aufarbeitung durchgeführt, bei der nicht erwünschte Nebenprodukte ausgeschleust und verworfen werden. Die Katalysatorabtrennung kann auch als Extraktion durchgeführt werden, in dem mindestens ein Teil der Fraktion (16) direkt dem Stoffstrom (8) zugeführt wird. Die Extraktion kann einstufig sein oder als mehrstufiger Prozess im Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom betrieben werden.

#### Variante B

In dieser Verfahrensvariante wird der Reaktorausstrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und ein unpolares Lösemittel enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt.

Variante B wird bevorzugt bei Zusatz eines unpolaren, mit dem cyclischen Kohlensäureester nicht mischbaren Lösemittels oder Lösungsmittelgemischs eingesetzt. Diese Variante bietet sich insbesondere dann an, wenn entweder kein weiteres Einsatzolefin bzw. keine weitere olefinisch ungesättigte Verbindung zugesetzt werden soll bzw. wenn die Hydroformylierungsreaktion bis zu einem hohen oder vollständigen Umsatz durchgeführt wird. Durch Zusatz eines unpolaren Lösemittels ist Variante B insbesondere bei Einsatz von

unpolaren Katalysatorsystemen, die z. B. Phosphit-Liganden enthalten, geeignet. Die Verfahrensvariante B wird im folgenden durch die Fig. 2 näher erläutert: Im Hydroformylierungsreaktor (4) werden Synthesegas (1), Olefin bzw. olefinisch ungesättigte Verbindung(en) (2), das zweckmäßiger Weise bereits das unpolare Lösemittel und den Katalysator enthält, in Gegenwart der cyclischen Kohlensäureester (3) umgesetzt. Der Reaktorausstrag (5) wird optional in einem Trennbehälter (6) von überschüssigem Synthesegas (7) befreit und als Stoffstrom (8) dem Trennbehälter (9) zugeführt. Hier wird eine den Katalysator, nicht umgesetztes Olefin bzw. nicht umgesetzte olefinisch ungesättigte Verbindung und das unpolare Lösungsmittel enthaltende, leichte Phase (10) von einer die Reaktionsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltenden schweren Phase (11) getrennt. Die Fraktion (10) wird zweckmäßiger Weise in den Hydroformylierungsreaktor zurückgefahren. Fraktion (11) kann optional in einen Behälter (12) noch von Katalysatorresten befreit werden und wird dann der Destillationsstufe (14) zugeführt. Hier werden die Reaktionsprodukte (15) von dem cyclischen Kohlensäureestern (16), die in den Hydroformylierungsreaktor (4) zurückgeführt werden, getrennt. Die Katalysatorabtrennung kann auch als Extraktion durchgeführt werden, indem mindestens eine Teil der Fraktion (16) dem Stoffstrom (8) zugeführt wird. Die Extraktion kann einstufig sein oder als mehrstufiger Prozess im Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom betrieben werden.

#### 20 Variante C

In dieser Hydroformylierungsreaktion wird in eine überwiegend den Katalysator und Olefin bzw. olefinisch ungesättigten Verbindungen enthaltende und einer überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt.

25

Es können unterschiedliche Olefine bzw. olefinisch ungesättigten Verbindungen, Olefingemische oder Isomerengemische vor und nach der Hydroformylierungsreaktion zugegeben werden. Bevorzugt werden die gleichen Olefine/Olefingemische bzw. olefinisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt.

30

Diese Verfahrensvariante eignet sich insbesondere bei der Verwendung eines unpolaren Katalysators und wenn kein zusätzliches unpolares Lösemittel verwendet werden soll.

Innerhalb Verfahrensvariante C sind weitere Varianten möglich: So kann entweder nach der eigentlichen Hydroformylierungsreaktion zusätzliches Olefin bzw. olefinisch ungesättigte Verbindung eingespeist werden oder aber die Hydroformylierungsreaktion wird nur bis zu einem gewissen Teilumsatz (beispielsweise 50 bis 70 %) durchgeführt.

5

In Fig. 3 wird diese Verfahrensvariante näher erläutert: Im Hydroformylierungsreaktor (4) werden Olefin bzw. olefinisch ungesättigte Verbindung (1), Synthesegas (2) in Gegenwart cyclischer Kohlensäureester (3) umgesetzt. Der Katalysator liegt zweckmässiger Weise in der Olefinphase vor. Der Austrag des Hydroformylierungsreaktor (5) kann in einem Behälter (6) von überschüssigem Synthesegas (7) befreit werden und wird in einem geeigneten Behälter einer Phasentrennung unterzogen. Zuvor kann über eine Mischstrecke (8) frisches Einsatzolefin (9) zugeführt werden. Bei der Zuführung von olefinischen Verbindungen ist in der Regel eine Abkühlung des Reaktorausstrags durch einen Wärmetauscher (nicht gezeigt) erforderlich. Durch die Phasentrennung wird eine leichte Phase (11) erhalten, die das Olefin bzw. die olefinisch ungesättigte Verbindung und den Katalysator beinhaltet; diese Phase wird in den Hydroformylierungsreaktor (4) zurückgeführt. Die schwere Phase (10) enthält die Reaktionsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester und wird nach einer optionalen Katalysatorabtrennung (12) einer Destillation (13) unterworfen. Hier werden die Reaktionsprodukte (14) vom cyclischen Kohlensäureester (15), der in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt wird, abgetrennt. Die Katalysatorabtrennung kann auch als einstufige Extraktion oder mehrstufig in Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom ausgeführt werden.

Die genannten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhalten die Trennung des Reaktorausstrags und optional der Hydroformylierungsprodukte; dies kann beispielsweise durch Destillation erfolgen. Daneben ist allerdings auch ein Einsatz anderer Trennverfahren z. B. der Extraktion, wie u.a. in WO 01/68247, EP 0 922 691, WO 99/38832, US 5 648 554 und US 5 138 101 beschrieben oder Permeation, wie u.a. in DE 195 36 41, GB 1312076, NL 8700881, DE 38 42 819, WO 94/19104, DE 196.32 600 und EP 1 103 303 beschrieben, möglich. Für die technische Ausführung der Trennung sind verschiedene Verfahrensweisen anwendbar. Bevorzugt ist die Abtrennung über Fallfilm-, Kurzstrecken- oder Dünnschichtverdampfer oder Kombinationen aus diesen Apparaten. Der Vorteil einer solchen



Kombination kann zum Beispiel darin liegen, in einem ersten Schritt noch gelöstes Synthesegas sowie ein Teil der Produkte und der noch vorhandenen Ausgangsolefine (zum Beispiel in einem Fallfilmverdampfer) abzutrennen, um dann in einem zweiten Schritt (zum Beispiel in einem Dünnschichtverdampfer), die endgültige Abtrennung des Katalysators vorzunehmen.

5

Die extraktive Abtrennung wird vorteilhafterweise kontinuierlich durchgeführt. Sie kann als einstufiger Prozess ausgeführt sein oder als mehrstufiger Prozess im Gegenstrom oder Kreuzstrom betrieben werden.

10

Die von Katalysator, überschüssigem Synthesegas und dem größten Teil des Lösemittels (cyclischer Kohlensäureester) befreiten Reaktionsausträge werden weiterhin in Aldehyde (Alkohole), Olefine bzw. olefinisch ungesättigte Verbindungen, Lösemittel und Nebenprodukte getrennt. Dies kann beispielsweise durch Destillation geschehen. Aus dem Reaktionsaustrag oder dem Hydroformylierungsprodukten abgetrenntes Olefin bzw. olefinisch ungesättigte

15

Verbindung und/oder Lösemittel können in die Hydroformylierungsreaktion rückgeführt werden.

Wenn nicht die Aldehyde selbst, sondern die von ihnen abgeleiteten Alkohole Zielprodukte sind, kann der von Synthesegas und Katalysator und gegebenenfalls von Lösemittel befreite Reaktionsaustrag vor oder nach Olefinabtrennung (Abtrennung der olefinisch ungesättigten Verbindung) hydriert werden und anschließend destillativ auf Reinalkohol aufgearbeitet werden.

20

In allen Verfahrensvarianten wird zweckmäßiger Weise die den Katalysator enthaltende Fraktion in die Hydroformylierungsreaktion rückgeführt. Dies ist selbstverständlich unabhängig von der Zusammensetzung der Fraktionen in der der Katalysator gelöst ist.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ein oder- mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei ist es möglich, nach einer ersten Hydroformylierungsreaktion eine zweite Hydroformylierungsstufe zu durchlaufen, die bei „schärferen“ Betriebsbedingungen auch die schwer hydroformylierbaren, innenständigen Olefine zu den gewünschten Aldehyden umsetzt. Bevorzugt wird jedoch zunächst eine Trennung von nicht umgesetzten Olefinen und Produkte

30

durchgeführt und die nicht umgesetzten Produkte einer weiteren Hydroformylierungsstufe zugeführt. Hier ist wiederum zwischen den verschiedenen Verfahrensvarianten zu unterscheiden; bei denjenigen Verfahrensvarianten, bei denen nicht umgesetzte Olefine, Katalysator und gegebenenfalls auch freier Ligand nach der Trennung des Reaktorausstrags in verschiedenen Fraktionen vorhanden sind, ist es möglich, in der zweiten Hydroformylierungsstufe ein völlig anderes Katalysatorsystem (anderes Metall und/oder andere Liganden) einzusetzen. Liegen nicht umgesetzte Olefine, Katalysator und gegebenenfalls freier Ligand nicht in verschiedenen Fraktionen vor, so ist dies selbstverständlich nicht möglich. In diesen Fällen kann es zweckmäßig sein, den nicht umgesetzten Olefinen eine höhere Konzentration an Katalysatoren bzw. Ligandensystemen zuzufügen, um auch schlechter hydroformylierbare Olefine zu den gewünschten Produkten umzusetzen. In allen Fällen ist es erforderlich, in den weiteren Hydroformylierungsstufen die cyclischen Kohlensäureester in den genannten Mengen zuzufügen.

- 15 Die Verwendung der cyclischen Kohlensäureester ist auch für andere metallkatalysierte Reaktionen denkbar. Anwendungsgebiete sind z. B. Cyanierung, Hydrocyanierung, Isomerisierung von Olefinen, Hydratisierungen, Heck-Reaktion, Kondensationsreaktionen wie Aldolkondensation oder Hydratisierung oder Veresterungsreaktionen.
- 20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, nicht jedoch die Anwendungsbreite einschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

#### Beispiel 1 (Variante A)

Ein 3l-Rührautoklav wurde unter Stickstoff mit 1070 g Propylencarbonat, 0,22 g Rhodiumnonanoat und 3,4 g Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit befüllt. Die Rhodiumkonzentration im Reaktionsgemisch lag bei 40 ppm und das molare Verhältnis von Phosphor zu Rhodium bei 10. Nach dem Aufheizen unter Synthesegas (molares Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid 1:1) auf 100 °C wurden 280 g 1-Octen eingefüllt. Es wurde bei einem Reaktionsdruck von 20 bar und einer Temperatur von 100 °C unter Rühren hydroformyliert.

Nach einer Reaktionszeit von 50 Minuten betrug der Umsatz von 1-Octen 76 %. Die Selektivität zu n-Nonanal lag bei 65 %.

Dies entsprach einer n-Nonanal-Ausbeute von 49,4 %.

#### 5 Beispiel 2 (Vergleichsversuch zu Beispiel 1)

Analog Beispiel 1 wurde ein weiterer Versuch durchgeführt mit dem Unterschied, dass anstelle von Propylencarbonat Tetrabutan als Lösemittel verwendet wurde.

Nach 50-minütiger Hydroformylierung betrug der Umsatz von 1-Octen 92% und die Selektivität zu n-Nonanal 34 %.

10 Dies entspricht einer n-Nonanal-Ausbeute von 31,3 %.

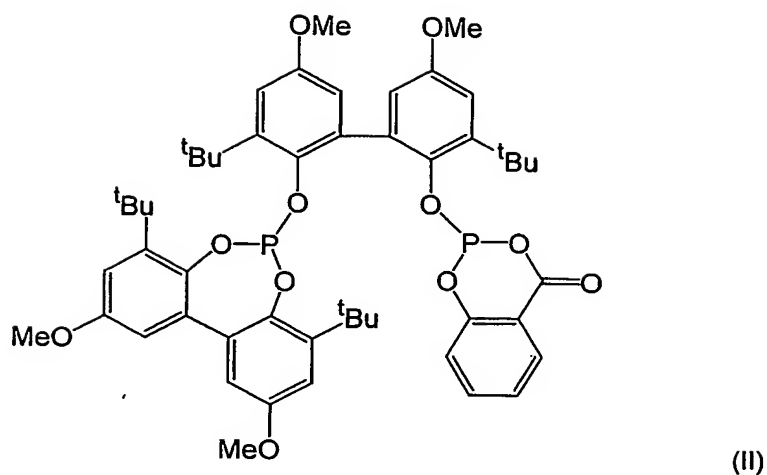
Der Vergleich dieser beiden Versuche zeigt, dass durch Verwendung von Propylencarbonat die Selektivität und Ausbeute für lineare Aldehyde erhöht werden kann.

15

#### Beispiel 3 (Variante B)

In einem 3l-Autoklav wurden unter Stickstoff 1070 g Propylencarbonat, 0.26 g Rhodium-Nonanoat, 5.7 g eines bidentaten Phosphit-Liganden gemäß Formel II und 273 g n-Decan vorgelegt. Das bedeutet eine Rhodium-Konzentration von 40 ppm und ein molares Phosphor-  
20 Rhodium-Verhältnis von 20. Nach dem Aufheizen auf 100°C unter Synthesegasdruck (molares Verhältnis CO-H<sub>2</sub> 1:1) wurden 280 g eines Gemischs innenständiger Octene eingefüllt.

Die Hydroformylierung wurde bei einer Temperatur von 100 °C und einem Synthesegas-Druck von 20 bar durchgeführt. Nach Ende der Umsetzung wurde auf Umgebungstemperatur  
25 abgekühlt und eine Phasentrennung vorgenommen. Die den aktiven Katalysator-Komplex enthaltende Kohlenwasserstoff-Phase verblieb im Reaktor. Die überwiegend den Aldehyd enthaltende Propylencarbonat-Phase wurde aus dem Reaktor abgelassen und bei 125°C und 25 hPa am Dünnschichtverdampfer auf den Rohaldehyd aufgearbeitet. Das als Sumpfprodukt erhaltene Propylencarbonat wurde zusammen mit 140 g Olefingemisch und der im Reaktor  
30 verbliebenen Katalysatorlösung gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise erneut in einer Oxierung eingesetzt. (Die Rückführung wird insgesamt achtmal durchgeführt, siehe Tabelle 1 Versuche 3.1 bis 3.8.)



#### 5 Beispiel 4 (Vergleichsversuch zu Beispiel 3)

Analog Beispiel 3 wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt mit folgenden Unterschieden: Anstelle von Propylencarbonat und n-Decan wurde Tetrabutan als Lösemittel eingesetzt, ein Gemisch von C<sub>16</sub>-Alkanen, das durch Oligomerisierung und anschließende Hydrierung von 1-Buten entsteht.

- 10 Nach erfolgter Umsetzung wurde die gesamte Reaktionsmischung am Dünnschichtverdampfer bei 125°C und 25 hPa destilliert. Dabei fiel der Rohaldehyd als Kopfprodukt an. Das Sumpfprodukt war ein den Katalysator enthaltendes, überwiegend aus Tetrabutan bestehendes Kohlenwassertoffgemisch. Diese Lösung wurde zusammen mit 140 g Olefingemisch gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise erneut in einer Oxierung eingesetzt. (Die Rückführung wird insgesamt achtmal durchgeführt, siehe Tabelle 1 Versuche 4.1 bis 4.8.)

In den in Beispiel 3 und 4 beschriebenen Versuchreihen wurde der Umsatz durch eine on-line-Messung des Synthesegasverbrauchs ermittelt. Aus dem zeitlichen Verlauf des Umsatzes läßt sich eine Brutto-Geschwindigkeitskonstante errechnen, die ein Maß für die Katalysator-Aktivität ist. Verschiedene Reaktionssysteme werden durch Normierung auf die Brutto-Geschwindigkeitskonstante der jeweils ersten Umsetzung einer Versuchsreihe vergleichbar.

In Tabelle 1 sind die normierten Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für einige Rückführzyklen aus den Beispielversuchen zusammengefaßt.

Der Vergleich zeigt, dass im erfindungsgemäßen Beispiel die Katalysatoraktivität praktisch konstant bleibt, dagegen ist bei der im Vergleichsbeispiel praktizierten konventionellen Verfahrensweise eine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität zu beobachten. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann somit die Katalysatorstabilität erheblich  
5 gesteigert werden.

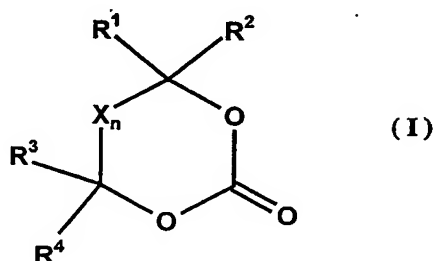
Tabelle 1 – Vergleich von Beispiel 3 und 4

Beispiel 3	rel. Brutto-Geschw.konst. [-]	Beispiel 4	rel. Brutto-Geschw.konst. [-]
3.0	1	4.0	1,000
3.1	1,110	4.1	0,855
3.2	1,035	4.2	0,909
3.3	0,982	4.3	0,726
3.4	0,990	4.4	0,834
3.5	0,942	4.5	0,728
3.6	1,009	4.6	-
3.7	0,805	4.7	0,592
3.8	1,000	4.8	0,313

Hinweis: Bei Beispiel 4.6 war die Messung defekt, sodass kein Wert angegeben werden kann.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen unter Katalyse mindestens eines Metalls der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Hydroformylierung in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf die olefinisch ungesättigte Verbindung, mindestens eines cyclischen Kohlensäureesters der Formel I



mit

$R^1, R^2, R^3, R^4$ : jeweils gleich oder verschieden: H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aromatische, aliphatisch-alicyclische, aliphatisch-aromatische, alicyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 27 C-Atomen.

$n$ : 0 – 5

$X$ : zweiwertiger substituerter oder unsubstituierter, aliphatischer, alicyclischer, aromatischer, aliphatisch-alicyclischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 27 C-Atomen,

und zumindest eines Liganden, der keine Sulfonsäuregruppe oder Sulfonatgruppe aufweist, durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass  $R^1, R^2, R^3, R^4$  und  $X$  gleich oder verschieden durch O, N, NH-, N-alkyl oder N-

Dialkylreste, Fluor, Chlor, Brom, Jod, -OH, -OR, -CN, -C(O)alkyl oder -C(O)O-alkyl substituiert sind.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Hydroformylierung in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf die olefinisch ungesättigte Verbindung, mindestens eines im Vergleich zum cyclischen Kohlensäureester I, unpolaren und mit dem cyclischen Kohlensäureester I nicht mischbaren Lösemittels durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als unpolares Lösemittel substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 50 Kohlenstoffatomen, olefinisch ungesättigte Verbindungen oder Olefine mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte enthaltende Fraktion getrennt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und ein unpolares Lösemittel enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den

Katalysator und nicht umgesetzte olefinisch ungesättigte Verbindungen enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt wird.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die den Katalysator enthaltende Fraktion in die Hydroformylierungsreaktion  
rückgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als cyclischer Kohlensäureester Ethylencarbonat, Propylencarbonat oder  
Butylencarbonat oder deren Gemische eingesetzt werden.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Hydroformylierung in Anwesenheit von Phosponiten, Phosphiten,  
Phosphinoxiden, Phosphinen, Phosphiniten, Phosphininen und/oder Phosphinanen  
durchgeführt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die nicht umgesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen (Olefine) aus dem  
Reaktorausstrag oder von den Hydroformylierungsprodukten abgetrennt und in die  
25 Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt werden.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die nicht umgesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen aus dem Reaktorausstrag  
oder von den Hydroformylierungsprodukten abgetrennt und in einer zweiten  
Reaktionsstufe eingesetzt werden.



### **Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch von Metallen der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente katalysierte  
5 Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von cyclischen Kohlensäureestern und Liganden, die keine Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe aufweisen.



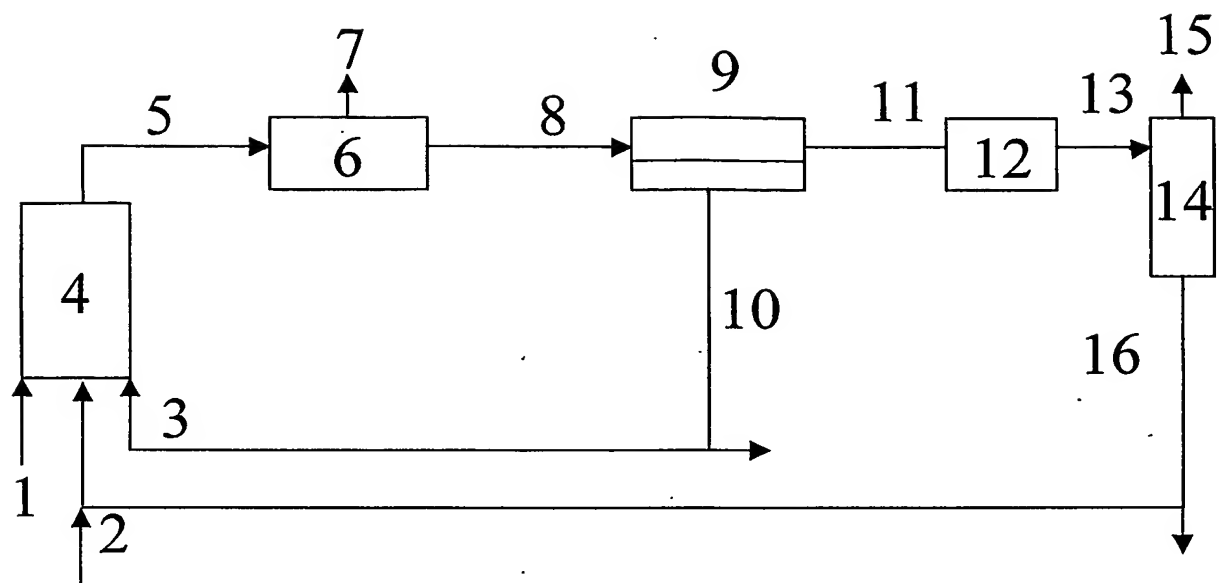


Fig. 1

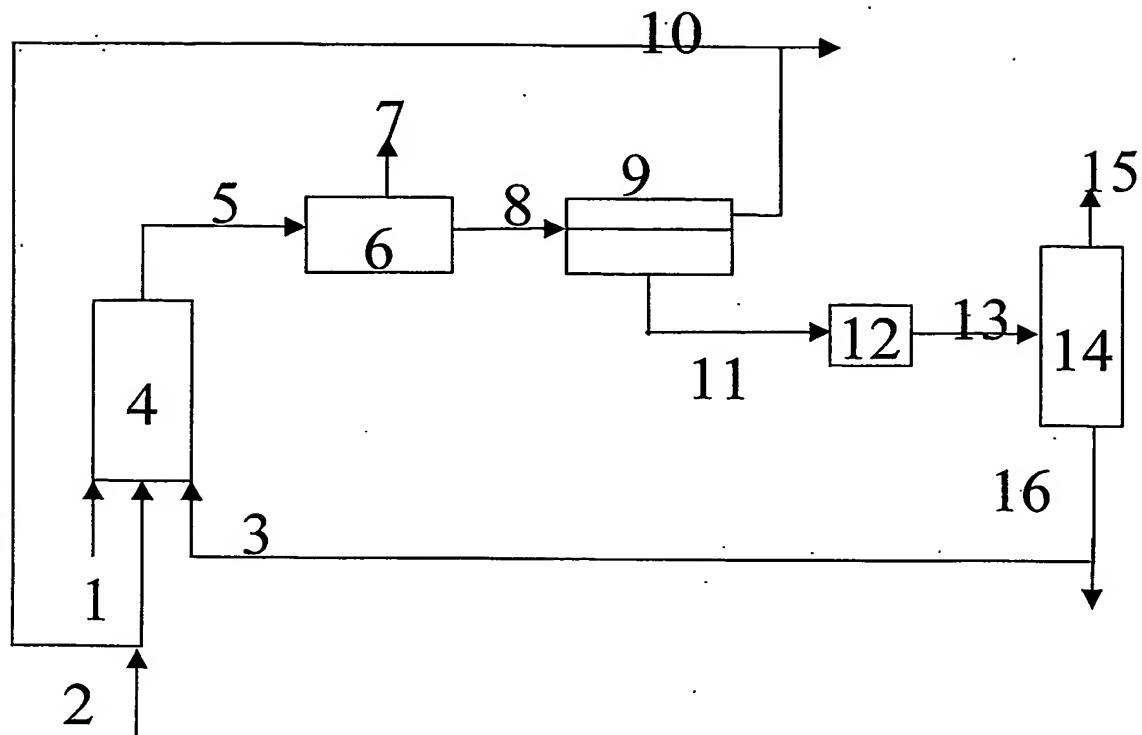


Fig. 2

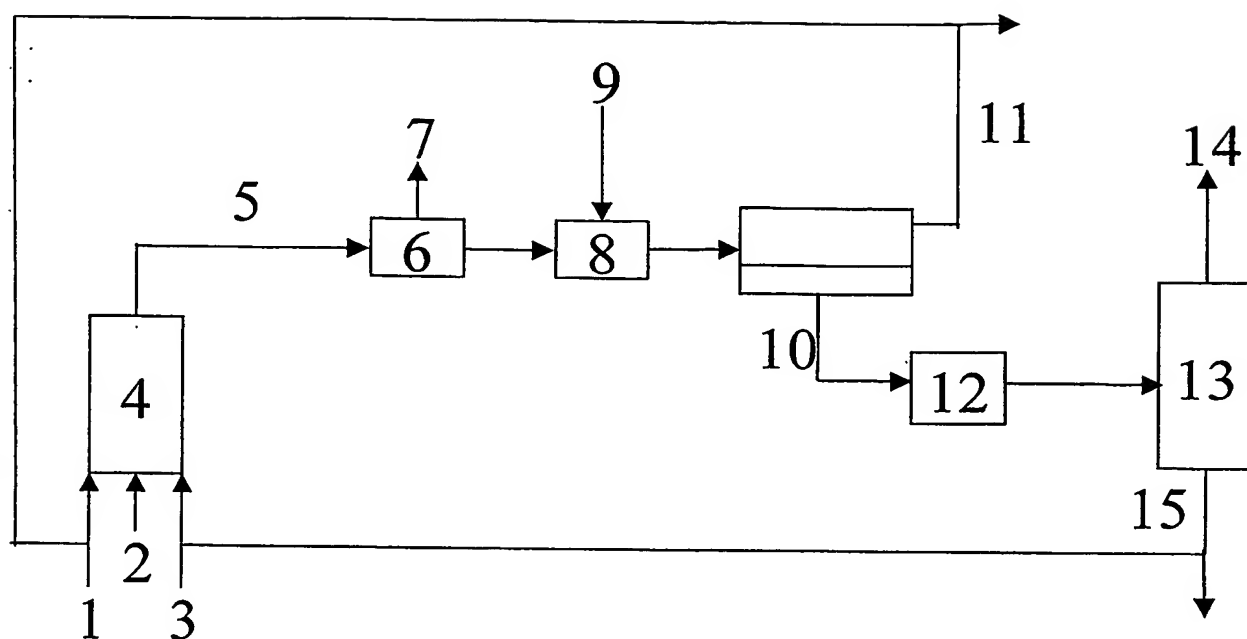


Fig. 3

*g*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**